

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/102586 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G21F 1/08, C22C  
21/00, 1/04, B21C 23/00, 23/01, 23/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006438

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-134828 2003 年 5 月 13 日 (13.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本軽金属株式会社 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川二丁目 2 番 20 号 Tokyo (JP). 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM K.K.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 Osaka (JP). 日

立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 Osaka (JP).

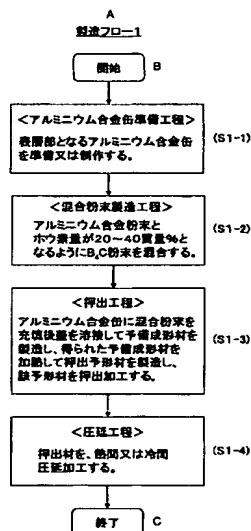
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 楠井 潤 (KUSUI, Jun) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 石井 秀樹 (ISHII, Hideki) [JP/JP]; 〒4213203 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 岡庭 茂 (OKANIWA, Shigeru) [JP/JP]; 〒4213203 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 丁目 3 4 番 1 号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 井上 厚 (INOUE, Atsushi) [JP/JP]; 〒1408628 東京都品川区東品川二丁目 2 番 20 号 日軽金アクト株式会社内 Tokyo (JP). 近藤 琢年 (KONDOU, Takutoshi) [JP/JP]; 〒4213297 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 1 6 1 日軽蒲原株

[続葉有]

(54) Title: ALUMINUM BASED NEUTRON ABSORBER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: アルミニウム系中性子吸収材及びその製造方法



A. PRODUCTION FLOW 1  
B. START  
C. END  
(S1-1)...＜STEP OF PROVIDING ALUMINUM ALLOY CAN＞  
PROVISION OR MANUFACTURE OF ALUMINUM ALLOY CAN AS SURFACE LAYER PORTION  
(S1-2)...＜STEP OF PRODUCING MIXED POWDER＞  
MIXING OF ALUMINUM ALLOY POWDER WITH B<sub>2</sub>C POWDER SO AS FOR BORON CONTENT TO BECOME 20 TO 40 MASS %  
(S1-3)...＜STEP OF EXTRUDING＞  
PRODUCTION OF PRELIMINARY FORMED MATERIAL BY FILLING ALUMINUM ALLOY CAN WITH MIXED POWDER, FOLLOWED BY WELDING LID, PRODUCTION OF PRELIMINARY FORMED MATERIAL FOR EXTRUSION BY HEATING OF ABOVE RESULTANT PRELIMINARY FORMED MATERIAL AND EXTRUSION OF SAID PRELIMINARY FORMED MATERIAL FOR EXTRUSION  
(S1-4)...＜STEP OF ROLLING＞  
HOT OR COLD ROLLING OF EXTRUDED MATERIAL

(57) Abstract: An aluminum based neutron absorber which comprises a main body portion comprising an aluminum alloy containing boron or a boron compound in an amount of 20 to 40 mass % in terms of boron and a surface layer portion comprising an aluminum alloy having a boron content of 1 mass % or less; and a method for producing the aluminum based neutron absorber, which comprises providing an aluminum alloy material as a formed product for extrusion or as a can, mixing boron or a boron compound with an aluminum alloy powder, preparing a preliminary formed product by placing the resultant mixture in the can, followed by sealing, when the can is used, or by pressing the mixture when the formed product for extrusion is used, and extruding the preliminary formed product. The above neutron absorber exhibits excellent neutron absorptivity, and also is excellent in heat releasing characteristics, workability, weldability and the like.

(57) 要約: ホウ素又はホウ素化合物をホウ素量で20～40質量%含むアルミニウム合金からなる本体部と、ホウ素含有量が1質量%以下のアルミニウム合金からなる表層部とからなるアルミニウム系押出材製中性子吸収材及びその製造方法が提供される。アルミニウム合金素材を押出用成形体又は缶として準備し、ホウ素又はホウ素化合物粉末をアルミニウム合金粉末に混合し、缶を使用する場合は缶に混合粉末を封入して予備成形体とし、押出用成形体を使用する場合は、混合粉末を加圧成形して予備成形体とし、これを押出加工することにより得られる。優れた中性子吸収能を示す上に、放熱性、加工性、溶接性等に優れた中性子吸収材が得られる。



式会社内 Shizuoka (JP). 岩瀬 正和 (IWASE, Masakazu)  
[JP/JP]; 〒9503101 新潟県新潟市太郎代 1 5 7 2 - 1 9  
日軽新潟株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 園田 吉隆, 外 (SONODA, Yoshitaka et al.); 〒  
1630243 東京都新宿区西新宿 2 丁目 6 番 1 号 新宿住  
友ビル 4 3 階 園田・小林特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### アルミニウム系中性子吸収材及びその製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、例えば使用済み核燃料の貯蔵や輸送用の施設等に用いて好適なアルミニウム系中性子吸収材及びその製造方法に係り、より詳細には中性子吸収能を有するホウ素又はホウ素化合物を含有するアルミニウム合金を用いた中性子吸収材の改良に関する。

#### 背景技術

- [0002] 核燃料棒は、使用済みのものでも高速又は熱中性子を発生させている。この中性子は核反応を促進させるので、多くの核燃料をまとめて置いておくと、核反応が中性子により進んでしまう。そのため、核燃料を輸送したり貯蔵する場合には、一般にバスケットと呼ばれる中性子吸収材を周りに溶接したステンレスの角パイプの集合体のなかに、小分けして収納している。バスケットは、キャスクと呼ばれる容器の中に納められ、その状態で、輸送や貯蔵が行われている(例えば、特許文献1)。
- [0003] 一般に、中性子吸収能を備えた物質としては、ガドリニウム(Gd)、サマリウム(Sm)等が挙げられるが、前述の中性子吸収材にはホウ素(B)が最も良く用いられている。ホウ素を用いた中性子吸収材としては、「ボラール(Boral)」と称する、アルミニウム板二枚の間にサンドイッチ状に炭化ホウ素( $B_4C$ )粉末とアルミニウム粉末を質量比で3:2となるように混合した混合粉末を挟み込み圧延した板状の成形体が従来から使用されており、この中性子吸収材をステンレスなどの角パイプに溶接し、バスケットを製造していた。
- [0004] また、別の中性子吸収用成形体として、メカニカルアロイングを用いて、アルミニウム粉末とホウ素又はホウ素化合物粉末を混合して予備成形体を形成し、予備成形体を押出加工によって成形した中性子吸収用アルミニウム成形体が知られている(例えば、特許文献2参照)。
- 他の中性子吸収用成形体として、ホウ素をアルミニウム合金中に溶解させ製造した中性子吸収体がある(例えば、特許文献3参照)。

[0005] しかしながら、前者のボラールは、ホウ素化合物の分散が均一でない場合もあることが古くから指摘されてきた(非特許文献1参照)。

また、核燃料棒は熱を発するため、放熱性も要求されるが、ボラールは炭化ホウ素の割合が高く、また圧延しただけなので、炭化ホウ素同士や、炭化ホウ素とアルミニウム板の密着性が悪いために、熱伝導性が悪く、放熱性が低かった。更に核燃料を貯蔵する際、角パイプの間に冷却水を通す場合があるが、その際にホウ素化合物同士の密着性が悪いために、ボラールの内部に水が浸透してしまう虞があった。

[0006] また、後者のアルミニウム合金粉末成形体においては、上記ボラールに比べてアルミニウムとホウ素やホウ素化合物との分散を均一にできるが、ホウ素化合物は、ダイヤモンド、CBN(立方晶窒化ホウ素)に次ぐ硬さを有するため、この材料を成形しようとすると押出ダイス等の工具の摩耗が著しい。また、メカニカルアロイングを用いると、粉末内部に多くの塑性加工歪を含むことになるため、冷間静水圧成形法(CIP)等の予備成形又は熱間静水圧成形法(HIP)等の固化成形で真密度の成形体を得ることが難しい。仮に真密度の成形体が得られたとしても、表面割れ(テアリング)が生じたりする問題があった。特に、押出の際にホウ素化合物が起点となり、押出材表面にむしれが発生しやすい。そのため、ホウ素の濃度を高めることができない。また、硬度が高いが脆く、ボラールと同様に放熱性に劣る上、溶接性が悪いという問題もあった。

またホウ素をアルミニウム合金中に溶解させた溶製材である中性子吸収材は、ホウ素を溶解するのが難しく、ホウ素の濃度を高めることができない。またホウ素を溶解させるためにはアルミニウム合金を800℃以上まで加熱する必要があり、生産性が悪く、溶解炉も傷みやすいという問題があった。

特許文献1:特開平8-136695号公報

特許文献2:特開2002-22880号公報

特許文献3:特開2003-268471号公報

非特許文献1:W.R.Burrus, Nucleonics, 16 (1958)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、従来のアルミニウム系中性子吸収

材が有する前述の不具合を部分的に又は完全に改善するアルミニウム系押出材製中性子吸収材及びその製造方法を提供することを主たる課題とする。

本発明の他の課題は、中性子吸収能力を有するホウ素又はホウ素化合物が均一に分散し、よって優れた中性子吸収能を示す中性子吸収材及びその製造方法を提供することにある。

本発明の更に他の課題は、放熱性及び／又は加工性及び／又は溶接性に優れ、及び／又は水が浸透してしまう虞のないアルミニウム系押出材製中性子吸収材及びその製造方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係るアルミニウム系押出材製中性子吸収材は、中性子吸収能を有する同位体を含むホウ素又はホウ素化合物をホウ素量で20〜40質量%含むアルミニウム合金からなる本体部と、上記ホウ素の含有量が1質量%以下であるアルミニウム合金からなり、上記本体部を被覆する表層部とを含むことを特徴とする。

ここで、本発明のアルミニウム系押出材製中性子吸収材は、上記表層部の厚さが、0.1mm以上であることが好ましく、また、平板状であり、板の両側のホウ素含有量の少ない層の厚さが、上下側のホウ素含有量の少ない層の厚さより、厚くなっているのが好ましく、更に内部のBが $B_4C$ として含有されていることが好ましい。

[0009] また、上記本体部のアルミニウム合金は、上記ホウ素又はホウ素化合物以外に、ケイ素(Si)、マグネシウム(Mg)、鉄(Fe)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)、ストロンチウム(Sr)、亜鉛(Zn)からなる群から選択される少なくとも一種の更なる元素を含むものとすることができるし、これら更なる元素を実質的に含まないAl-B合金とすることもできる。ここで、更なる元素を含有させる場合、その量は、何れも単体で2質量%以下で、かつ合計量が15質量%以下であることが好ましい。

[0010] また、上記表層部のアルミニウム合金についても、ケイ素(Si)、マグネシウム(Mg)、鉄(Fe)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)、スト

ロンチウム(Sr)、亜鉛(Zn)からなる群から選択される少なくとも一種の更なる元素を含むものとすることができるし、あるいはこれら更なる元素を実質的に含まない純アルミニウムとすることもできる。ここで、更なる元素を含有させる場合、その量は、何れも単体で2質量%以下で、かつ合計量が15質量%以下であることが好ましい。

更に、上記表層部のホウ素含有量は100ppm以下とすることが望ましい。

- [0011] また更に、ホウ素又はホウ素化合物以外の、中性子吸収能を有する元素、特にハフニウム(Hf)、サマリウム(Sm)、ガドリウム(Gd)を、好ましくは1〜50質量%の量で、上記本体部のアルミニウム合金及び／又は上記表層部のアルミニウム合金中に含有せしめることもできる。
- [0012] 本発明に係る製造方法は、上記アルミニウム系押出材製中性子吸収材を製造するのに好適なもので、
- (a) 上記ホウ素の含有量が1質量%以下のアルミニウム合金素材を準備する工程と、
  - (b) 上記ホウ素又はホウ素化合物の粉末をアルミニウム合金粉末にホウ素量で20〜40質量%になるように混合してホウ素−アルミニウム混合粉末を生成する工程と、
  - (c) 上記アルミニウム合金素材と上記ホウ素−アルミニウム混合粉末に、押出加工を施して、ホウ素−アルミニウムからなる本体部と、該本体部を被覆するアルミニウム合金の表層部を含んでなるアルミニウム系中性子吸収材を形成する工程と、
  - (d) 場合によっては、押出加工されたアルミニウム系中性子吸収材に圧延加工を施す工程と、
- を具備してなる。
- [0013] 好適な実施態様では、アルミニウム合金素材がアルミニウム合金製容器であり、上記(c)工程が、上記ホウ素−アルミニウム混合粉末をこのアルミニウム合金製容器に封入して予備成形体とし、好ましくは脱ガス処理を施した後、該予備成形体を押出加工してアルミニウム系中性子吸収材を形成する工程である。

また他の好適な実施態様では、上記(c)工程は、上記ホウ素−アルミニウム混合粉末に冷間静水圧成形又は冷間プレス成形のような加圧成形を施す行程と、押出方向に向かって順にアルミニウム合金又は純アルミニウム素材と上記ホウ素−アルミニウム粉末加圧成形体を配置して、押出加工を行なう工程とを具備する。上記ホウ素−ア

ルミニウム粉末加圧成形体を押出加工の前に、脱ガス処理や焼結処理を施しても良い。

- [0014] また一実施態様では、上記(b)工程において、平均粒径が3-30  $\mu\text{m}$ の範囲のホウ素化合物粉末を、平均粒径が20-50  $\mu\text{m}$ の範囲のアルミニウム合金粉末に混合して、ホウ素-アルミニウム混合粉末を生成するのが好ましい。

本発明に係る中性子吸収材が使用される核関連設備、装置等については特に制限はないが、好適には使用済み核燃料の貯蔵や輸送用の施設に使用される。よって、本発明では、使用済み核燃料を収容するバスケットにおいて、上記核燃料を収容するスペースを構成する壁部に上記アルミニウム系中性子吸収材が貼り付けられていることによって形成されてなるバスケットが特に提供される。

### 発明の効果

- [0015] 本発明に係るアルミニウム系中性子吸収材及びその製造方法は、従来のアルミニウム系中性子吸収材及びその製造方法が有する前述の不具合を部分的に又は完全に解消するものである。

特に、本発明に係るアルミニウム系中性子吸収材は、ホウ素又はホウ素化合物の粉末をアルミニウム合金粉末に混合成形し、押出加工により、加圧焼結して本体部としたので、多量のホウ素を均一に含有させることができ、中性子吸収能に優れ、ホウ素又はホウ素化合物粉末とアルミニウム粉末の密着性が高く、水が浸透してしまう虞もない。

また、ホウ素又はホウ素化合物を実質的に含まないアルミニウム合金からなる表層部を設けたので、放熱性及び／又は加工性及び／又は溶接性に優れ、及び／又は水が浸透してしまう虞もない。特に、好適な実施態様では、予備成形又は固化成形時に、加工治具が摩耗したり表面割れ(テアリング)が生じたりすることがない。

### 発明の実施の形態

- [0016] 以下、本発明のアルミニウム系中性子吸収材及びその製造方法について、図面を適宜参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらの説明によって限定されるものではない。

- [0017] 本発明に係るアルミニウム系中性子吸収材は、核燃料を多数本収納するキャスクの

、核燃料を支えるステンレス等の角パイプで形成されたバスケットの周囲に貼り付けられる成形体を製作する場合に好適に使用することができる。

上記中性子吸収材は、図1に示すように、全体が矩形板状に形成され、中性子吸収能を有する本体部1と、該本体部1を被覆する表層部2とを含む二層構造をなしており、本体部1は中性子吸収能を有する同位体を含むホウ素又はホウ素化合物をホウ素量で20〜40質量%含むアルミニウム合金からなり、表層部は、上記ホウ素の含有量が1質量%以下に抑えられたアルミニウム合金からなる。

[0018] 本体部1のアルミニウム合金は、一形態では、ホウ素又はホウ素化合物を除いた組成を見ると、純アルミニウムで、他の形態では、ホウ素又はホウ素化合物を除いた組成においても、更なる元素を含むアルミニウム合金であり、これらの形成には粉末原料が用いられる。一方、表層部2のアルミニウム合金又は純アルミニウムは特に粉末原料を準備する必要はない。また、本体部1のアルミニウム合金のホウ素又はホウ素化合物を除いた組成と、表層部2のアルミニウム合金の組成は同一でも異なっているもよい。

[0019] 以下、本発明に係る中性子吸収材の製造について、原料、製造工程の順に説明する。

#### (1) 本体部のアルミニウム合金粉末

ホウ素又はホウ素化合物粉末と混合されるアルミニウム合金粉末の組成は特に限定されるものではなく、純アルミニウム(JIS1070等)、Al-Cu系合金(JIS2017等)、Al-Mg系合金(JIS5052等)、Al-Mg-Si系合金(JIS6061等)、Al-Zn-Mg系合金(JIS7075等)、Al-Mn系合金等、種々のタイプの合金の粉末を、単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0020] 如何なる組成のアルミニウム合金粉末を選択するかは、所望される特性、後の成形加工時の変形抵抗、混合されるホウ素又はホウ素化合物の量、原料コスト等々を考慮して、決定される。例えば、中性子吸収材の加工性や放熱性を高めたい場合には、純アルミニウム粉末が好ましい。純アルミニウム粉末は、アルミニウム合金粉末の場合に比べて原料コストの面で有利でもある。なお、純アルミニウム粉末は、純度が99.5質量%以上のもの(通常市販の純アルミニウム粉末は99.7質量%以上)を使用



するのが好ましい。

また、混合されるアルミニウムホウ素又はホウ素化合物粉末量が多い場合は、強度の小さいアルミニウム合金粉末を用いると加工が容易になる。

- [0021] 更に、中性子吸収能を更に高めたい場合には、Hf、Sm、Gd等の中性子吸収能を備えた少なくとも1種の元素を、好ましくは1〜50質量%添加することができる。また、高温強度が要求される場合にはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Nb、Zr、Sr等の少なくとも1種を、室温強度が要求される場合にはSi、Cu、Mg、Zn等の少なくとも1種を、何れも各元素2%以下、合計量で15質量%以下の割合で、添加することができる。

上記アルミニウム合金粉末では、特定した成分以外の残部は、基本的にアルミニウム及び不可避不純物である。

- [0022] アルミニウム合金粉末の平均粒径は特に限定されるものではないが、上限値は一般には500  $\mu$ m以下、好ましくは150  $\mu$ m以下、より好ましくは50  $\mu$ m以下の粉末を用いることができる。平均粒径下限値は製造可能であれば特に限定されるものではないが、通常は1  $\mu$ m以上、好ましくは20  $\mu$ m以上である。アルミニウム合金粉末の平均粒径は、後述するホウ素又はホウ素化合物粉末の平均粒径の差が大きいと押出加工や圧延加工等の塑性加工の際に割れが生じやすいので、平均粒径の差を小さくすることが好ましいところ、平均粒径が大きくなりすぎると、平均粒径を大きくできないホウ素又はホウ素化合物粉末との均一混合が困難となる一方、平均粒径が小さすぎると、微細アルミニウム合金粉末同士で凝集が起こり易くなり、ホウ素又はホウ素化合物粉末との均一混合が非常に困難になるからである。また、かかる範囲内の平均粒径とすることにより、一層優れた加工性、成形性、機械的特性を得ることもできる。

なお、上記において、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定法による値を示す。粉末形状も限定されるものではなく、例えば涙滴状、真球状、回転楕円体状、フレーク状又は不定形状等いずれであっても差し支えない。

- [0023] 上記アルミニウム合金粉末の製造方法は限定されず、公知の金属粉末の製造方法に従って製造することができる。その製造方法は例えば、アトマイズ法、メルトスピニン

グ法、回転円盤法、回転電極法、その他の急冷凝固法等が挙げられるが、工業的生産にはアトマイズ法、特に溶湯をアトマイズすることにより粉末を製造するガスアトマイズ法が好ましい。

なお、アトマイズ法においては、上記溶湯を通常700～1200℃に加熱してアトマイズすることが好ましい。この温度範囲に設定することにより、より効果的なアトマイズを実施することができるからである。またアトマイズ時の噴霧媒・雰囲気は、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水等あるいはそれらの混合であってもよいが、噴霧媒は、経済的観点から、空気、窒素ガスまたはアルゴンガスによるのが好ましい。

[0024] (2) 本体部のホウ素又はホウ素化合物粉末

本体部の形成に用いられるホウ素又はホウ素化合物としては、例えば $B$ 、 $B_4C$ 、 $TiB_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $FeB$ 、 $FeB_2$ 等を挙げることができ、これらを単独で又は混合物として使用することができる。特に、中性子を良く吸収する $B$ の同位体である $B10$ を多く含む炭化ホウ素 $B_4C$ を使用するのが好ましい。

このホウ素又はホウ素化合物は、前述のアルミニウム合金粉末に、ホウ素量で20質量%以上40質量%以下の量で含有せしめられる。20質量%以上とした理由は、20質量%より少ないと、十分な中性子吸収能力が得られないためであり、十分な中性子吸収能力を得るために中性子吸収材の板厚を厚くしなければならなくなり、限られたスペース内に中性子吸収成形体を収納することができなくなるばかりか、材料が嵩むという問題がある。また、40質量%以下とした理由は、40質量%より多いと、押出時の変形抵抗が高く、押出し難い上、成形体が脆くなって、折れやすくなるという問題があるからである。またアルミニウムとホウ素化合物の密着性も悪くなり、空隙ができやすく、放熱性も低下する。

[0025] ホウ素又はホウ素化合物粉末の平均粒径は任意であるが、アルミニウム合金又は純アルミニウム粉末の平均粒径に対して説明したように、これらの二種の粉末間の粒径差が少ない方が好ましい。よって、アルミニウム合金又は純アルミニウム粉末の平均粒径によって変わるが、一般には、ホウ素又はホウ素化合物の平均粒径は、 $3\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下、好ましくは $5\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下とすることができる。平均粒径が $30\mu m$ (好ましくは $10\mu m$ )より大きいと、切断時に鋸齒が直ぐに摩耗してしまう問題

があり、また、平均粒径が $3\mu\text{m}$ (好ましくは $5\mu\text{m}$ )より小さいと、これら微細粉末同士で凝集が起こり易くなり、アルミニウム粉末との均一混合が非常に困難になるからである。

なお、上記において、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定法による値を示す。粉末形状も限定されず、例えば、涙滴状、真鍮状、回転楕円体状、フレーク状、不定形状等のいずれであってもよい。

[0026] (3) 表層部のアルミニウム合金素材:

表層部のアルミニウム合金素材の組成は特に限定されるものではなく、純アルミニウム(JIS1070等)、Al-Cu系合金(JIS2017等)、Al-Mg系合金(JIS5052等)、Al-Mg-Si系合金(JIS6061等)、Al-Zn-Mg系合金(JIS7075等)、Al-Mn系合金等、種々のタイプの合金素材を使用することができる。

如何なる組成のアルミニウム合金を選択するかは、所望される特性、コスト等々を考慮して決定される。例えば、中性子吸収材の加工性や放熱性を高めたい場合には、純アルミニウムが好ましい。純アルミニウムは、アルミニウム合金の場合に比べて原料コストの面で有利でもある。更に、中性子吸収能を更に高めたい場合には、Hf、Sm、Gd等の中性子吸収能を備えた少なくとも1種の元素を、好ましくは1〜50質量%添加することができる。また、高温強度が要求される場合にはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Nb、Zr、Sr等の少なくとも1種を、室温強度が要求される場合にはSi、Cu、Mg、Zn等の少なくとも1種を、何れも各元素2%以下、合計量で15質量%以下の割合で、添加することができる。

上記アルミニウム合金では、特定した成分以外の残部は、基本的にアルミニウム及び不可避不純物である。

[0027] また、表層部は、加工性や溶接性に直接影響を及ぼすので、加工性や溶接性の観点から好ましい組成とするのがよい。特に、ホウ素含有量が少ないほど加工性や溶接性が良くなるので、表層部のホウ素含有量は少ないほど良い。従って、100ppm以下が好ましい。

更に、後述するように、表層部のアルミニウム合金素材は缶及び蓋の形態で提供される場合があるが、その場合は、変形抵抗が低く、熱伝導性の高いアルミニウム合金

が好ましく、特に純アルミニウムが好ましい。

[0028] (4) 中性子吸収材の製造工程

本発明に係る製造方法は、(a)表層部のアルミニウム合金素材の準備工程、(b)本体部のホウ素-アルミニウム混合粉末の製造工程、(c)押出加工工程、(d)任意工程である圧延加工工程を具備してなるが、上記(a)工程において、アルミニウム合金の缶の形態の素材を準備し、(c)工程において、該缶にホウ素-アルミニウム混合粉末を封入して押出加工を施す第一の実施形態と、上記(a)工程において、押出加工に適した形態でアルミニウム合金素材を準備し、(c)工程において、ホウ素-アルミニウム混合粉末を加圧焼結体にして、アルミニウム合金又は純アルミニウム素材とホウ素-アルミニウム混合焼結体を押出加工する第二の実施形態とに分かれる。以下、各実施形態毎に説明する。

[0029] [第一の実施形態]

この実施形態に係る中性子吸収材の製造方法は、図2に示されるフローチャートに従って実施される。

アルミニウム合金缶の準備(ステップS1-1):

表層部となるアルミニウム合金素材は、缶と蓋の形態に予め成形されたものを準備するか、常法により適宜製作する。缶の肉厚は1〜10mm程度、好ましくは4〜6mm程度で、搬送に耐える強度を持たせることが望ましい。蓋は、缶と同材質でも異材質でもよく、押出成形時のガス抜き小孔を少なくとも一以上備えたものとする。蓋は主として中性子吸収材の表層部になるので、缶の肉厚より厚くすることが好ましく、例えば5〜70mm程度、好ましくは10〜40mm程度とすることができる。蓋の肉厚が5mm未満であれば、本体部を十分に覆うことができない。逆に70mmより厚いと押出初期に選択的に消費され、内部に本体部があまり含まれない押出材が成形され、実質的に表層部の成型に使われず、歩留が悪くなる。

なお、蓋側ではなく、あるいは蓋のものに加えて、缶側に混合粉末が漏出しない程度の小孔を設けてもよい。

[0030] ホウ素-アルミニウム混合粉末の製造(ステップS1-2):

アルミニウム合金粉末と、ホウ素量で20質量%以上40質量%以下のホウ素又はホ

ウ素化合物、例えば $B_4C$ 粉末を用意し、これら粉末を均一に混合する。混合の方法は、公知の方法でよく、例えばVブレンダー、クロスロータリーミキサー等の各種ミキサー、振動ミル、遊星ミル等を使用し、所定の時間(例えば10分〜6時間程度)混合すればよい。また、混合は、乾式又は湿式の何れでであってもよい。また、混合の際に解砕の目的で、アルミナボール等のメディアを適宜加えてもよい。

[0031] 押出工程(ステップS1-3):

まず、前の工程で得られた混合粉末を前述のアルミニウム合金製の缶、例えば純アルミニウム缶内に充填する。ついで、振動を加えるなどして粉末周囲のガス抜きを行った後、蓋を溶接し、搬送時に粉末が漏れ出ないようにして予備成形材を製造する。

ここで、アルミニウム合金製の缶に注入される混合粉末の相対密度は、通常50〜80%程度とするのが、押出加工を容易にする上で好ましい。この混合粉末の相対密度は、混合粉末をアルミニウム合金製の缶に充填する際に缶に振動を加える等で充填率を変更することにより、適宜調整できる。アルミニウム合金製の缶の肉厚は、1〜10mm程度、好ましくは4〜6mm程度で、搬送に耐える強度を持たせることが望ましい。厚の缶状のものをを用いると搬送がより容易になり好ましい。

[0032] 必要に応じて、真空吸引等により脱ガス処理を行っても良い。真空吸引の場合、真空度は、例えば0.1torrで行う。脱ガス処理は、常温で行ってもよいが、200〜400℃に加熱して行うと十分に脱ガスが行える。

次に、押出工程の直前に、この押出予備成形材を好ましくは350〜600℃に加熱する。この加熱によって、混合粉末の内部まで十分に温度が上がっていることが、押出工程をスムーズに行うために必要であるからである。この加熱雰囲気は、特に限定されず、大気中、非酸化性雰囲気中(窒素ガス、アルゴンガス、真空等)を設定できる。加熱時間は押出予備成形材のサイズに応じて適宜設定できるが、通常0.5〜30時間程度とすればよい。

次に、押出予形材を押出機まで素早く搬送し、図3に示すように、アルミニウム合金製の缶の蓋側を押出方向にして缶を押出機に配置し、押出加工して押出成形体を成形する。ここで、押出条件は、例えば押出機として直接押出機を用いた場合、押出

速度を0.3～5m/分、加熱温度を530～560℃とするのが好ましい。

[0033] このように、ホウ素-アルミニウム混合粉末が封入されたアルミニウム合金製缶を押出加工することによって、ダイスにはこのアルミニウム合金製の缶材が直接接触し、この缶材が一種の潤滑剤になって、本発明のような高濃度にホウ素又はホウ素化合物粉末を含む材料でも押出が可能になる。この押出加工によって、混合粉末は加圧焼結されて固化成形心材となり、その外表面に、アルミニウム合金製の表層部が形成される。この場合、押し出された成形体の厚さは例えば約6mmであり、表層部の厚さは、例えば0.1mm～0.5mm程度に形成される。

[0034] ここで、押出成形体における表層部の平均厚みの下限値は、特に限定されないが、通常は20 $\mu$ m以上とすることができ、好ましくは、特に0.1mm以上となるようにする。これより薄くなると、十分な溶接性や加工性が得られないからであり、また放熱性の低下や加工時の表面割れ(テアリング)の問題が生じるおそれもある。一方、表層部の平均厚みの上限値は、中性子吸収材全体の厚みにより適宜設計すればよいが、中性子吸収材の厚みの30%以下とするのが好ましい。表層部の平均厚みが中性子吸収材の厚みの30%を越えると、十分な中性子吸収能を得るために中性子吸収材を大型化する必要がでてくる。また、表層部が薄い場合には、アルミニウム合金粉末に対するホウ素量を少なくすると加工が容易になり好ましく、表層部が厚い場合には、アルミニウム合金粉末に対するホウ素量を多くすると中性子吸収能が高くなり好ましい。

また、押出加工にあつては、板の両側の表層部の厚さが、上下側の表層部の厚さより、厚くするのが好ましく、このようにすると、後の圧延加工の際に端部の割れ等の欠陥が発生しにくい。

[0035] 圧延加工工程：

上記のようにして押出成形された(押出)成形体を、熱間又は冷間圧延加工し、所定の長さ、幅に切断して成形体を成形する。圧延条件は特に限定されるものではないが、例えば、厚さ6mmの板を300～400℃で圧下率20%程度で粗圧延後、150～300℃で狙いの厚さに仕上げ圧延できる。これにより、更に好ましい形状に加工することができ、例えば、幅130mm～140mm程度で、厚み2mm程度の板状の中性

子吸収材を得ることができる。なお、表層部が、薄くなると前述したように溶接性や放熱性等が低くなるので、表層部は20  $\mu$ m未満にならないように圧延することが好ましい。

[0036] [第二の実施形態]

この実施形態に係る中性子吸収材の製造方法は、図4に示されるフローチャートに従って実施される。

アルミニウム合金素材の準備(ステップS2-1):

表層部となるアルミニウム合金素材を、押出加工に適した成形体の形態で準備する。この成形体の寸法は、好ましくは、円盤状で、厚さ10〜40mm、径は後述の混合粉末加圧成形体と同程度とする。

[0037] ホウ素-アルミニウム混合粉末の製造(ステップS2-2):

アルミニウム合金粉末と、ホウ素量で20質量%以上40質量%以下のホウ素又はホウ素化合物、例えば $B_4C$ 粉末を用意し、これら粉末を均一に混合する。混合の方法は、公知の方法でよく、例えばVブレンダー、クロスロータリーミキサー等の各種ミキサー、振動ミル、遊星ミル等を使用し、所定の時間(例えば10分〜6時間程度)混合すればよい。また、混合は、乾式又は湿式の何れでであってもよい。また、混合の際に解砕の目的で、アルミナボール等のメディアを適宜加えてもよい。

[0038] 押出工程(ステップS2-3):

得られたホウ素-アルミニウム混合粉末を、冷間プレスやCIP等の加圧成形によって押出用のビレットに成形する。CIPを採用すると、特に均一かつ高い成形密度の成形品を得ることができるので、好ましい。CIPの成形条件は、例えば1000〜4000kg/cm<sup>2</sup>とでき、得られる成形密度は、例えば2.0〜2.6g/cm<sup>3</sup>の加圧成形体を得られる。

次に、上記のようにして得た加圧成形体を押出用のビレットとする。必要に応じて脱ガス処理した後、焼結炉内に投入して焼結させても良い。焼結を行うことにより、押出加工前の加熱を誘電加熱で行うことが可能となる。アルミニウム合金粉末としてMg-Si系の合金を選択した場合例えば真空度0.1Torrの真空雰囲気中、あるいはアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で焼結を行う。焼結温度は、520〜580℃、焼

結時間は2〜8時間とできる。

- [0039] ついで、ステップS2-1で用意したアルミニウム合金素材成形体と、上記のようにして得られた粉末ビレットを、図5に示されるように、押出方向側(ダイス側)にアルミニウム合金素材の成形体を配置し、ついで上記焼結粉末ビレットを入れ、熱間押出しする。押出の際には、先に押し出されるアルミニウム合金が一種の潤滑剤になって、本発明のような高濃度にホウ素又はホウ素化合物粉末を含む材料でも押出が可能になる。ここで、押出機(方法)としては、例えば直接押出機を用いることができ、押出速度は0.3〜5m/分、加熱温度は530〜560℃とすることができる。

この押出加工によって、ダイス側に配置したアルミニウム合金素材が先にダイスから押し出され、ついで上記粉末ビレットが押し出されていくので、アルミニウム合金素材が外面側に位置し、ビレットが芯材として層構造の成形体が押し出され、前述のような中性子吸収材が、例えば約6mmの全体厚さ、0.1mm〜0.5mm程度の表層部厚さで、成形される。

なお、厚さを0.1mm以上になるようにすることが好ましいこと、板の両側の表層部の厚さが、上下側の表層部の厚さより、厚くするのが好ましいことは、前述の通りである。

- [0040] 圧延加工工程:

上記のようにして押出成形された(押出)成形体を、熱間又は冷間圧延加工し、所定の長さ、幅に切断して成形体を成形する。圧延条件は特に限定されるものではないが、例えば、厚さ6mmの板を300〜400℃で圧下率20%程度で粗圧延後、150〜300℃で狙いの厚さに仕上げ圧延できる。これにより、更に好ましい形状に加工することができ、例えば、幅130mm〜140mm程度で、厚み2mm程度の板状の中性子吸収材を得ることができる。

- [0041] 上記の何れの実施形態で製造された中性子吸収材にあっても、ホウ素やホウ素化合物の粒子がアルミニウム合金の母相に包み込まれているので、放熱性が高く、また密着性が高くなり、水が内部に浸透する虞がない。さらに表層部はホウ素含有量の少ない層になっているので、押出加工や圧延加工の際にホウ素やホウ素化合物が基点となる表面欠陥が少なくなる。また表層部には、ホウ素又はホウ素化合物が少な



く、しかも表層部は粉末合金でないので、ガス含有量が少なく、溶接性に優れる。これは、従来のボラールでは、内部がホウ素化合物なので溶接性が悪くなっていることを考えると、特に有利な特徴である。

## 実施例

[0042] 以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

なお、実施例に記載した各物性値の測定方法は次の通りである。

### (1) 組成

ICP発光分光分析法により分析した。

### (2) 平均粒径

商品名「マイクロトラック」(日機装製)を使用し、レーザー回折式粒度分布測定法により実施した。平均粒径は、体積基準メジアン径である。

### (3) 熱伝導率

レーザーフラッシュ法により測定した。

### (4) 加工性

試料を押出加工又は圧延加工したときの表面割れ(テアリング)の有無で評価した。板面上に表面割れの発生があったものを「×」、エッジ部に表面割れの発生があったものを「△」、表面割れの発生がなかったものを「○」とした。

### (5) 組織観察

成形体を切断した小片を樹脂に埋め込み、エメリー研磨、バフ研磨を行なった後、光学顕微鏡、及び走査型電子顕微鏡により、ホウ素の分布状態を観察した。

[0043] <従来例>

0.4mm厚の純アルミニウム板の間に $B_4C$ 粉末とアルミニウム粉末を質量比3:2で混合した混合粉を挟み込んだ、厚さ2mmのボラール板の熱伝導率を測定したところ40W/mKであった。またホウ素の分布状態を観察したところ、空隙が多く、 $B_4C$ 粉末が均一に分散していないことが分かった(図6参照)。図6の写真において、塊状の灰色の部分が $B_4C$ 、白い部分がアルミニウム、黒い部分が空隙である。

[0044] <実施例1>

次の様にして、成形体1〜12を作成し評価した。また、比較例として成形体13を作

成し、同様にして評価を行った。

表1に示す組成のアルミニウムを溶解し、溶湯を850℃に保持し、ガスアトマイズ法により、アトマイズ時の吹上量およびガス圧により平均粒径を調製したアルミニウム粉末を作成した。

[表1]

	(質量%)									
	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Sm	Al
アルミニウム粉末A	<0.01	0.03	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—	Bal.
アルミニウム粉末B	0.01	0.05	0.09	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	—	Bal.
アルミニウム粉末C	0.02	0.02	0.03	0.01	<u>2.25</u>	0.01	<0.01	0.01	—	Bal.
アルミニウム粉末D	0.01	0.05	0.09	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	17	Bal.
アルミニウム粉末E	0.12	0.32	<u>0.46</u>	0.09	<u>0.74</u>	0.01	0.03	<0.01	—	Bal.
アルミニウム粉末F	0.15	0.33	0.12	<u>1.21</u>	<u>1.03</u>	0.15	<0.01	<0.01	—	Bal.
アルミニウム粉末G	<u>0.74</u>	<u>0.81</u>	<u>12.5</u>	0.05	<u>1.02</u>	0.1	<0.01	0.2	—	Bal.

[0045] ついで、アルミニウム粉末とホウ素又はホウ素化合物粉末とをクロスロータリーミキサーによって1時間混合し、表2に示す混合粉末を作成した。

[表2]

	アルミニウム粉末		ホウ素、ホウ素化合物粉末		
	種類 (質量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	種類	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	ホウ素量 (質量%)
混合粉末(1)	A	28.4	$\text{B}_4\text{C}$	5.5	22.5
混合粉末(2)	B	52.6	$\text{B}_4\text{C}$	7.1	30.0
混合粉末(3)	C	45.3	$\text{B}_4\text{C}$	5.5	22.5
混合粉末(4)	D	41.5	$\text{B}_4\text{C}$	5.5	30.0
混合粉末(5)	E (20)	38.7	$\text{B}_4\text{C}$	5.5	27.0
	B (残)	52.6			
混合粉末(6)	F (10)	49.1	$\text{B}_4\text{C}$	5.5	27.0
	B (残)	52.6			
混合粉末(7)	G (10)	38.1	$\text{B}_4\text{C}$	5.5	27.0
	B (残)	52.6			
混合粉末(8)	B	315	$\text{B}_4\text{C}$	25.0	30.0
混合粉末(9)	B	128	$\text{B}_4\text{C}$	18.3	30.0
混合粉末(10)	B	76.4	$\text{B}_4\text{C}$	18.3	30.0
混合粉末(11)	B	21.2	$\text{B}_4\text{C}$	2.2	30.0
混合粉末(12)	B	12.7	$\text{B}_4\text{C}$	2.2	30.0
混合粉末(13)	B	52.6	$\text{B}_4\text{C}$	7.1	54.0

表2に示した混合粉末を直径(外径)30mm、長さ100mmの缶に充填し、500℃に加熱した後、押出比10で熱間押出を行い、4mm厚×20mm幅×300mm長さの中性子吸収材を作成した。得られた中性子吸収材を300℃に加熱した後、圧延加工を行い、厚み1mmの中性子吸収材の圧延材を得た。アルミニウム中性子吸収材1～13の加工条件、加工性及び熱伝導率を表3に示す。

[0046] [表3]

	混合粉末		缶厚 (mm)	熱伝導率 (W/mK)	加工性
	種類	組成			
吸収材 1	(1)	1 0 7 0 合金	1	1 5 1	○
吸収材 2	(2)	1 0 7 0 合金	1	1 4 2	○
吸収材 3	(3)	1 0 7 0 合金	1	9 1	△
吸収材 4	(4)	1 0 7 0 合金	1	1 2 1	○
吸収材 5	(5)	1 0 7 0 合金	3	1 3 2	○
吸収材 6	(6)	1 0 7 0 合金	3	1 2 3	○
吸収材 7	(7)	1 0 7 0 合金	3	1 2 1	○
吸収材 8	(8)	1 0 7 0 合金	1	1 1 2	△
吸収材 9	(9)	1 0 7 0 合金	1	1 0 2	△
吸収材 1 0	(10)	1 0 7 0 合金	1	1 0 7	○
吸収材 1 1	(11)	1 0 7 0 合金	1	9 9	○
吸収材 1 2	(12)	3 0 0 4 合金	1	9 2	○
吸収材 1 3	(13)	1 0 7 0 合金	1	5 6	×

上記中性子吸収材1のホウ素の分布状態を図7及び図8に、中性子吸収材2のホウ素の分布状態を図9及び図10に示す。この結果から、本発明の中性子吸収材の圧延材においては $B_4C$ 粉末が非常に均一に分散していることが分かる。

また、従来例であるボラールや比較例である吸収材13よりも、本発明例である吸収材1～12の熱伝導性や加工性が優れていることがわかる。さらに本発明例の中でもアルミニウム粉末の平均粒径が大きい比較例8、9やアルミニウム粉末がAl-Mg系合金である比較例3の加工性が少し悪いことがわかる。

[0047] <実施例2>

押出性改善を図るために、アルミニウム粉末と $B_4C$ の粉末の平均粒径を変えて、押出性の差異を調べた。押出加工に使用した吸収材は、CIP体をアルミニウム缶に入れたものを使用した。また、ピレット加熱温度は500℃、ダイス、コンテナは400℃であった。

吸収材の本体部の成形に用いたアルミニウム-ホウ素化合物混合粉末の組成はAl-35% $B_4C$ であり、アルミニウム粉末と $B_4C$ の粉末の平均粒径は次表の通りである。

[表4]

試料	アルミニウム粉末	B <sub>4</sub> C粉末
押出材(1)	29 μm	5 μm
押出材(2)	29 μm	10 μm
押出材(3)	84 μm	5 μm
押出材(4)	84 μm	10 μm

試験の結果を図11に示す。細かいアルミニウム粉末を使用した押出材(1)～(2)は良好な押出結果が得られたが、粗いアルミニウム粉末を使用した押出材(3)、(4)ではテアリングが発生した。これは、アルミニウム粉末間の隙間が減少し、B<sub>4</sub>Cが凝集し易くなることによると推測される。

以上のことから、細かいアルミニウム粉末で粗いB<sub>4</sub>C粉末を使用する方が、良好な押出性が得られることが分かった。

#### [0048] <実施例3>

実施例2と同様の組成で押出加工した215w×6mmtのアルミニウム系中性子吸収材を更に圧延加工して、222w×2.4mmtの圧延材を得た。得られた圧延材について種々の分析を行った。結果を以下に示す。

##### (1) 元素分析

圧延材におけるホウ素の均一分散性を確認するために、圧延材の横断方向に沿って左端、中央、右端におけるホウ素量を測定した。結果は次表の通りであり、これからホウ素が均一に分散していることが推定される。

[表5]

分析元素	分析位置		
	左端	中央	右端
B	27.2	27.6	27.4
B <sub>4</sub> C	34.8	35.2	35.0

単位：％（m/m）

##### (2) ミクロ組織観察

上記圧延材の左端、中央、右端の断面を切り取り、B<sub>4</sub>C粒子の分布状態を顕微鏡にて観察した。結果を図12～14に示す。この結果より、B<sub>4</sub>C粒子が実際に非常に均

一に分散していることが分かる。

[0049] (3) 中性子透過試験

本発明の中性子吸収材圧延材の他に、比較例としてボラールを用意し、各試料の中性子透過率及びホウ素面積密度を測定した。

分析結果を表6に示す。また、表7に測定に用いた各試料の板厚を示す。図15に測定位置を示す。

表6より、本発明例である中性子吸収圧延材が、ボラールとほぼ同等の中性子透過率を示していることがわかる。

[表6]

試料	中性子透過率	ホウ素面積密度 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
本発明例	14.1%	$1.23 \times 10^2$
ボラール	11.2%	$1.78 \times 10^2$

[表7]

材料	全厚さmm			皮材厚さ mm
	A	B	C	
本発明例	1.91	1.90	1.92	0.1~0.2
ボラール	1.97	1.98	1.98	0.5

[0050] (4) 中性子ラジオグラフィ撮影試験

本発明例である中性子吸収圧延材を、次の撮影条件で中性子ラジオグラフィ撮影を行った。

撮影条件;加速粒子:Proton18Mev;照射方向:垂直方向;コンバータ:Gdコンバータ;使用フィルム:Kodak SR45

また、比較例としてボラールを用意し、同じ条件で中性子ラジオグラフィ撮影を行った。

結果を図16に示す。結果より、コントラスト、フィルム濃度では特に差異は認められなかった。

以上の結果より、本発明の中性子吸収材が優れた中性子遮蔽効果及び加工性を有することが確認された。

### 産業上の利用可能性

- [0051] 本発明に係るアルミニウム系中性子吸収材は、使用済み核燃料の貯蔵容器(使用済み核燃料収納用キャスク)に適用することができる。また、例えば原子炉周辺部材、放射線医療機器、その他の放射線源を有する装置、核シェルター、あるいは船舶等にも利用することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0052] [図1]本発明に係る中性子吸収材の一例を示す断面斜視図である。  
[図2]本発明の中性子吸収材の製造工程の一形態を示すフローチャートである。  
[図3]図1の製造工程における押出工程を示す概略図である。  
[図4]本発明の中性子吸収材の製造工程の他の形態を示すフローチャートである。  
[図5]図4の製造工程における押出工程を示す概略図である。  
[図6]従来例の光学顕微鏡組織の写真を示す図である。  
[図7]実施例1の中性子吸収材1の断面の光学顕微鏡組織の写真を示す図である。  
[図8]図7と同様のもので、光学顕微鏡組織の倍率を変えた写真を示す図である。  
[図9]実施例1の中性子吸収材2の断面の走査電子顕微鏡組織の写真を示す図である。  
[図10]図9と同様のもので、走査電子顕微鏡組織の倍率を変えた写真を示す図である。  
[図11]実施例2の押出材(1)～(4)の押出性を示す写真である。  
[図12]実施例3の中性子吸収材圧延材の左端部位の光学顕微鏡組織の写真を示す図である。尚、図中、Lは圧延方向に平行に切断したその断面、LTは圧延方向に直角に切断した断面、Rは厚さ方向に1/2するように切断した断面を意味する(以下の図13～14においても同様)。  
[図13]実施例3の中性子吸収材圧延材の中央部位の光学顕微鏡組織の写真を示す図である。  
[図14]実施例3の中性子吸収材圧延材の右端部位の光学顕微鏡組織の写真を示す

図である。

[図15]実施例3の中性子吸収材の板厚測定の部分を示す図である。

[図16]実施例3の中性子吸収材の中性子ラジオグラフィ撮影試験を示す写真の図である。



## 請求の範囲

- [1] 中性子吸収能を有する同位体を含むホウ素又はホウ素化合物をホウ素量で20〜40質量%含むアルミニウム合金からなる本体部と、上記ホウ素の含有量が1質量%以下であるアルミニウム合金からなり、上記本体部を被覆する表層部とを含んでなる、アルミニウム系押出材製中性子吸収材。
- [2] 上記表層部の厚さが0.1mm以上である、請求項1記載の中性子吸収材。
- [3] 平板状であり、板の両側の表層部の厚さが、板の上下側の表層部の厚さより厚い、請求項1又は2記載の中性子吸収材。
- [4] 上記本体部のアルミニウム合金が、上記ホウ素又はホウ素化合物以外に、ケイ素、マグネシウム、鉄、銅、マンガン、クロム、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルト、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、ストロンチウム、亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種の元素を更に含む、請求項1ないし3の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [5] 上記表層部のアルミニウム合金が、ケイ素、マグネシウム、鉄、銅、マンガン、クロム、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルト、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、ストロンチウム、亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種の元素を更に含む、請求項1ないし4の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [6] 上記表層部のホウ素含有量が100ppm以下である、請求項1ないし5の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [7] 上記ホウ素化合物が $B_4C$ である、請求項1ないし6の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [8] 請求項1ないし7の何れか1項に記載の中性子吸収材を圧延加工することにより製造されたことを特徴とする中性子吸収材。
- [9] 使用済核燃料を収容するバスケットにおいて、上記核燃料を収容するスペースを構成する壁部が、請求項1ないし8の何れか1項に記載のアルミニウム系中性子吸収材によって形成されてなるバスケット。
- [10] 中性子吸収能を有する同位体を含むホウ素又はホウ素化合物を含有するアルミニウム系中性子吸収材の製造方法において、
  - (a) 上記ホウ素の含有量が1質量%以下であるアルミニウム合金素材を準備する工

程と、

(b) 上記ホウ素又はホウ素化合物の粉末をアルミニウム合金粉末にホウ素量で20～40質量%になるように混合してホウ素-アルミニウム混合粉末を生成する工程と、

(c) 上記アルミニウム合金素材と上記ホウ素-アルミニウム混合粉末に、押出加工を施して、ホウ素-アルミニウムからなる本体部と、該本体部を被覆するアルミニウム合金の表層部とを含んでなるアルミニウム系中性子吸収材を形成する工程と、  
を具備してなる方法。

[11] 上記アルミニウム合金素材がアルミニウム合金製容器であり、上記(c)工程が、上記ホウ素-アルミニウム混合粉末を上記アルミニウム合金製容器に封入して予備成形体とした後、該予備成形体を押出加工してアルミニウム系中性子吸収材を形成する工程である、請求項10に記載の製造方法。

[12] 上記(c)工程が、  
上記ホウ素-アルミニウム混合粉末に冷間静水圧成形又は冷間プレス成形を施して加圧成形体とする工程と、  
押出方向に向かって順に上記アルミニウム合金素材と上記ホウ素-アルミニウム粉末成形体を配置して、押出加工を行なう工程と、  
を具備してなる、請求項10に記載の製造方法。

[13] (d) 押出加工されたアルミニウム系中性子吸収材に圧延加工を施す工程を更に具備する、請求項10ないし12の何れか1項に記載の製造方法。

[14] 上記(b)工程において、平均粒径が3～30  $\mu\text{m}$ の範囲のホウ素又はホウ素化合物の粉末を、平均粒径が20～50  $\mu\text{m}$ の範囲のアルミニウム合金粉末に混合して上記ホウ素-アルミニウム混合粉末を生成する、請求項10ないし13の何れか1項に記載の製造方法。

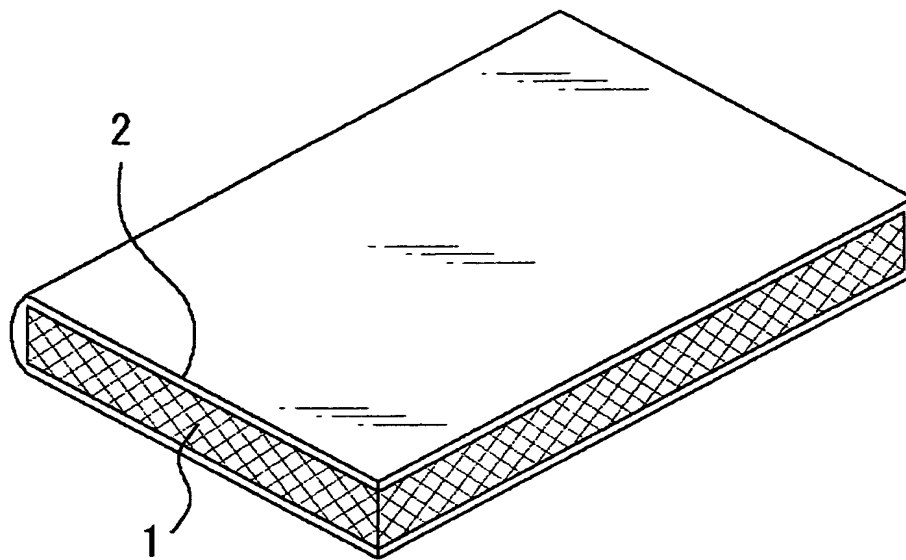
## 補正書の請求の範囲

[2004年10月19日(19.10.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び10は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

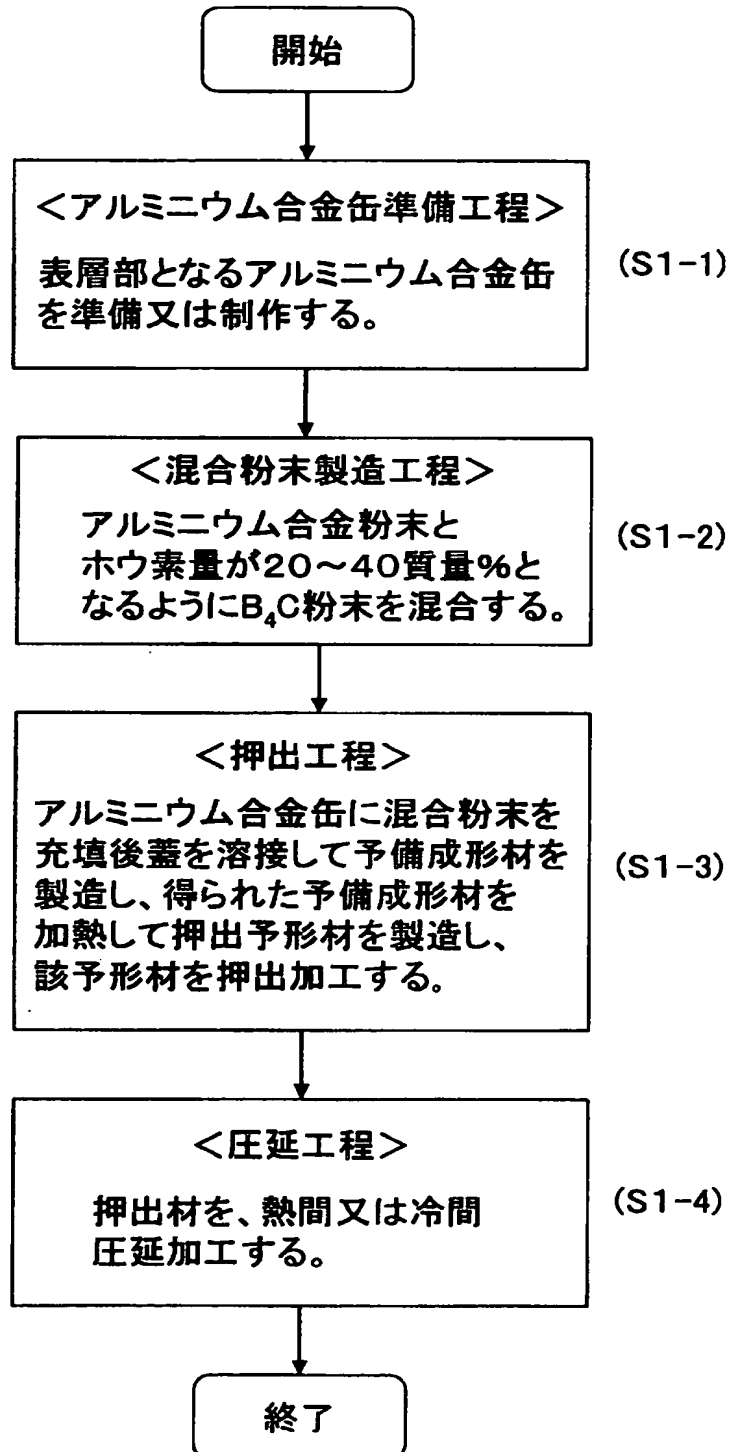
- [1] 中性子吸収能を有する同位体を含むホウ素又はホウ素化合物をホウ素量で20～40質量%含むアルミニウム合金からなる本体部と、上記ホウ素の含有量が1質量%以下であるアルミニウム合金からなり、上記本体部を被覆する表層部とを含んでなり、上記本体部のアルミニウム合金が、平均粒径が3～30 $\mu\text{m}$ の範囲のホウ素又はホウ素化合物の粉末と、平均粒径が20～500 $\mu\text{m}$ の範囲のアルミニウム合金粉末との混合粉末から得られる、アルミニウム系押出材製中性子吸収材。
- [2] 上記表層部の厚さが0.1mm以上である、請求項1記載の中性子吸収材。
- [3] 平板状であり、板の両側の表層部の厚さが、板の上下側の表層部の厚さより厚い、請求項1又は2記載の中性子吸収材。
- [4] 上記本体部のアルミニウム合金が、上記ホウ素又はホウ素化合物以外に、ケイ素、マグネシウム、鉄、銅、マンガン、クロム、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルト、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、ストロンチウム、亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種の元素を更に含む、請求項1ないし3の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [5] 上記表層部のアルミニウム合金が、ケイ素、マグネシウム、鉄、銅、マンガン、クロム、チタン、ニッケル、バナジウム、コバルト、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、ストロンチウム、亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種の元素を更に含む、請求項1ないし4の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [6] 上記表層部のホウ素含有量が100ppm以下である、請求項1ないし5の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [7] 上記ホウ素化合物が $\text{B}_4\text{C}$ である、請求項1ないし6の何れか1項に記載の中性子吸収材。
- [8] 請求項1ないし7の何れか1項に記載の中性子吸収材を圧延加工することにより製造されたことを特徴とする中性子吸収材。
- [9] 使用済核燃料を収容するバスケットにおいて、上記核燃料を収容するスペースを構成する壁部が、請求項1ないし8の何れか1項に記載のアルミニウム系中性子吸収材によって形成されてなるバスケット。

- [10] 中性子吸収能を有する同位体を含むホウ素又はホウ素化合物を含有するアルミニウム系中性子吸収材の製造方法において、
- (a) 上記ホウ素の含有量が1質量%以下であるアルミニウム合金素材を準備する工程と、
- (b) 平均粒径が3～30  $\mu\text{m}$ の範囲の上記ホウ素又はホウ素化合物の粉末を、平均粒径が20～500  $\mu\text{m}$ の範囲のアルミニウム合金粉末にホウ素量で20～40質量%になるように混合してホウ素－アルミニウム混合粉末を生成する工程と、
- (c) 上記アルミニウム合金素材と上記ホウ素－アルミニウム混合粉末に、押出加工を施して、ホウ素－アルミニウムからなる本体部と、該本体部を被覆するアルミニウム合金の表層部とを含んでなるアルミニウム系中性子吸収材を形成する工程と、
- を具備してなる方法。
- [11] 上記アルミニウム合金素材がアルミニウム合金製容器であり、上記(c)工程が、上記ホウ素－アルミニウム混合粉末を上記アルミニウム合金製容器に封入して予備成形体とした後、該予備成形体を押出加工してアルミニウム系中性子吸収材を形成する工程である、請求項10に記載の製造方法。
- [12] 上記(c)工程が、
- 上記ホウ素－アルミニウム混合粉末に冷間静水圧成形又は冷間プレス成形を施して加圧成形体とする工程と、
- 押出方向に向かって順に上記アルミニウム合金素材と上記ホウ素－アルミニウム粉末成形体を配置して、押出加工を行なう工程と、
- を具備してなる、請求項10に記載の製造方法。
- [13] (d) 押出加工されたアルミニウム系中性子吸収材に圧延加工を施す工程を更に具備する、請求項10ないし12の何れか1項に記載の製造方法。

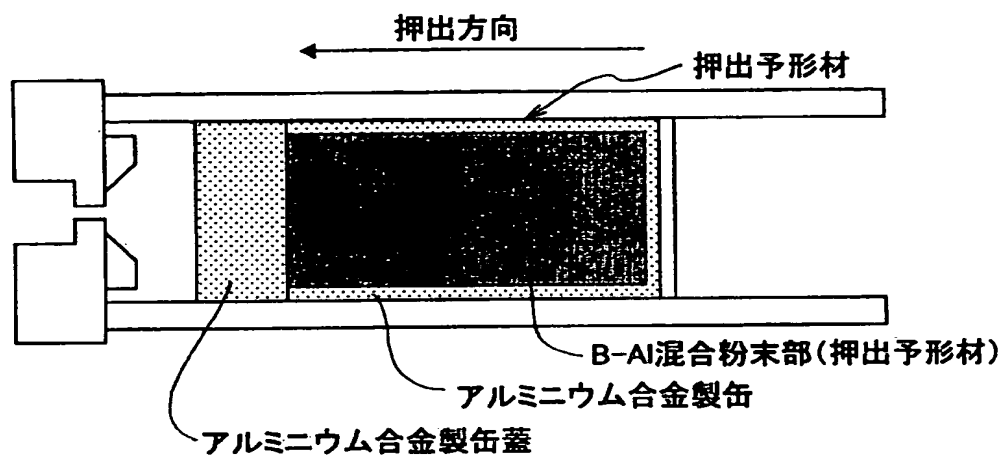
[図1]



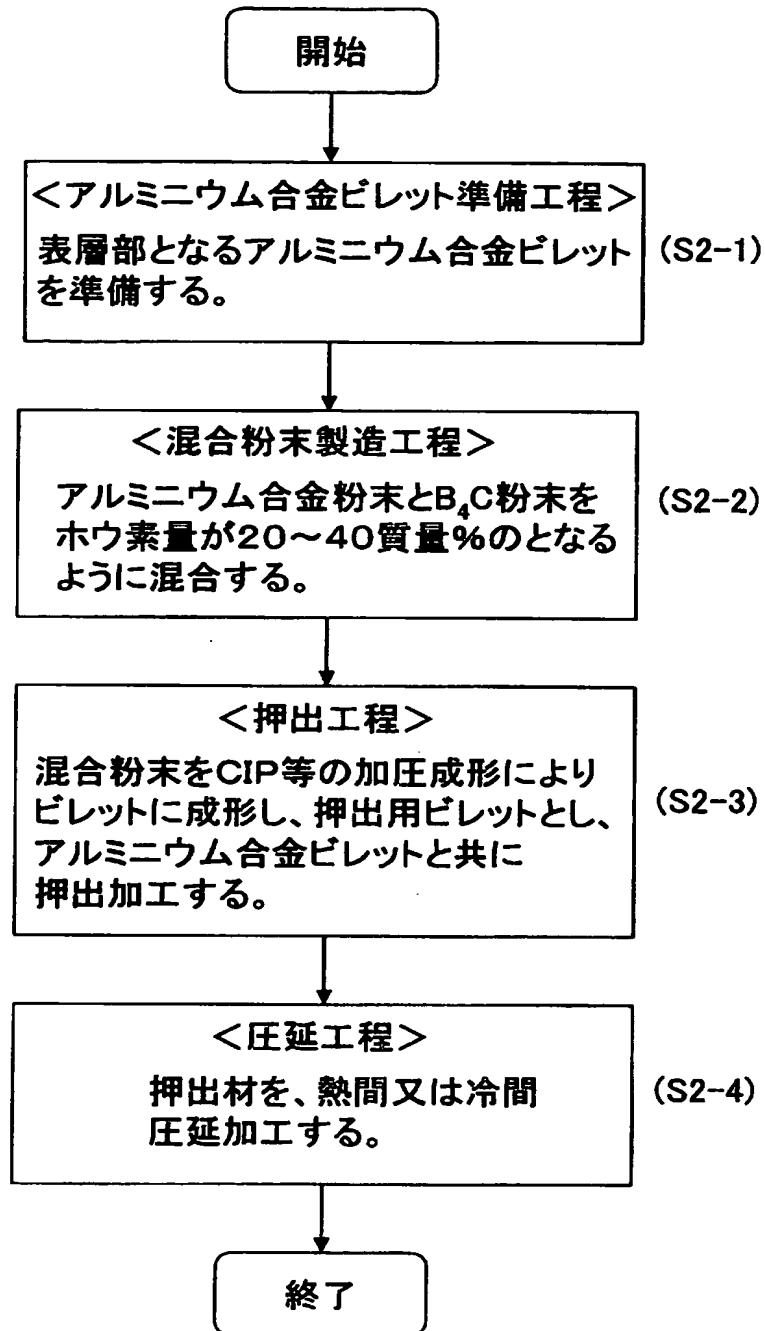
[図2]

製造フロー1

[図3]

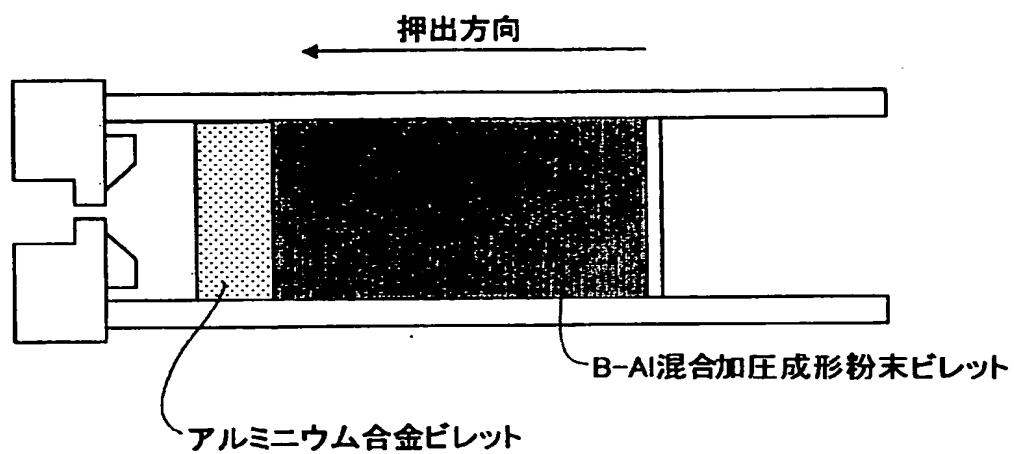


[図4]

製造フロー2

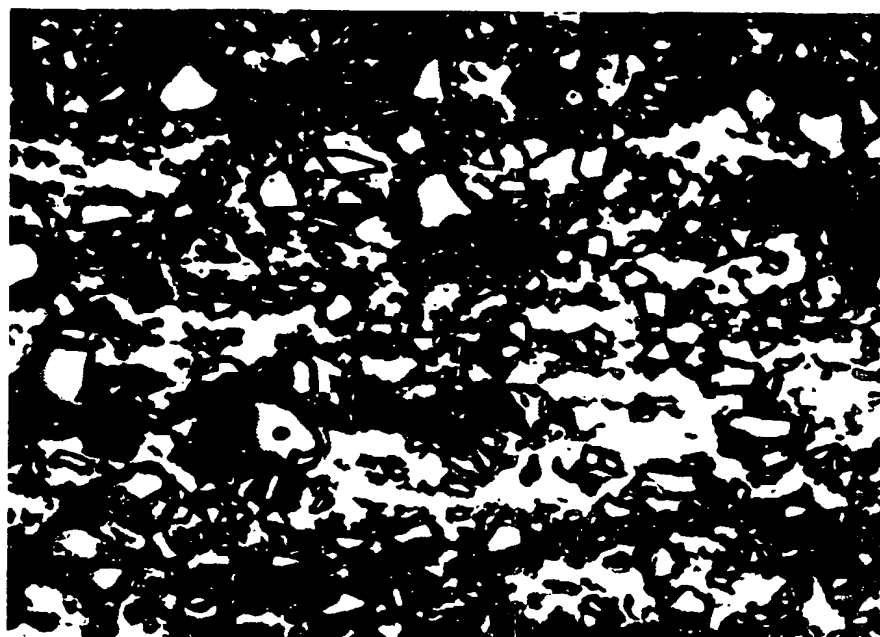


[図5]



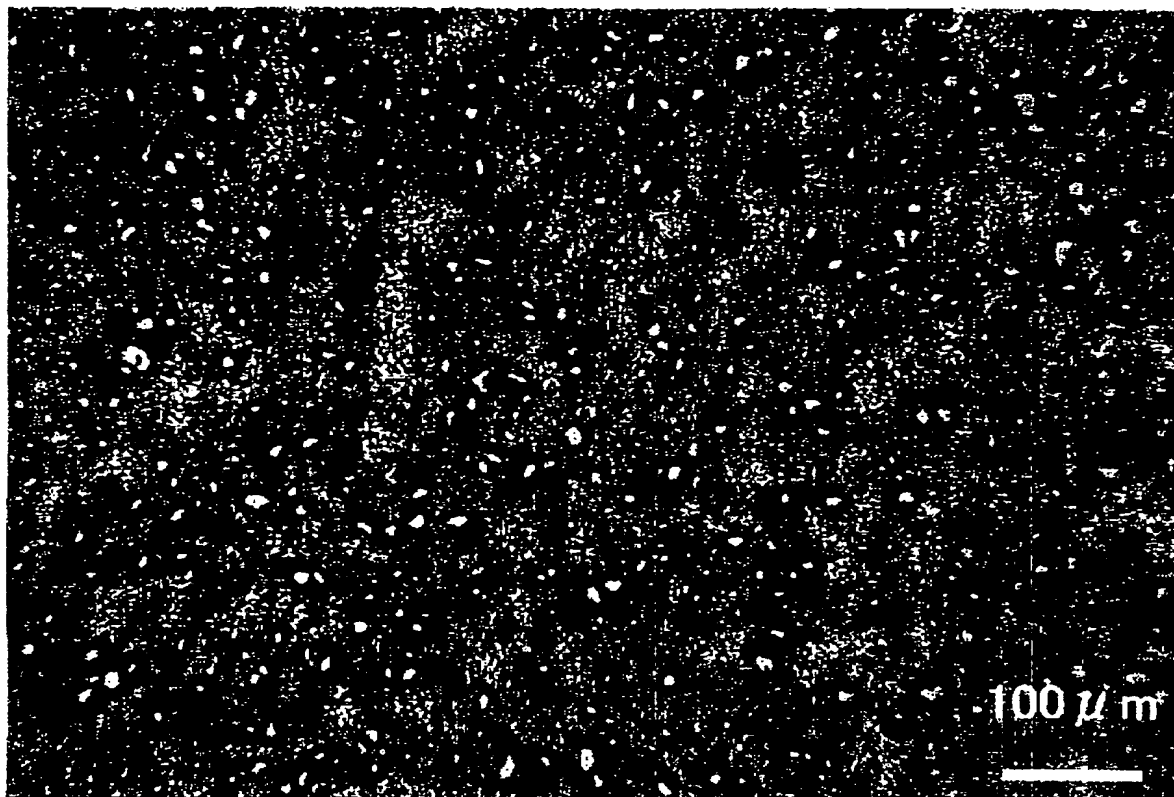
[図6]

ポラール材 (Al-60%B4C)

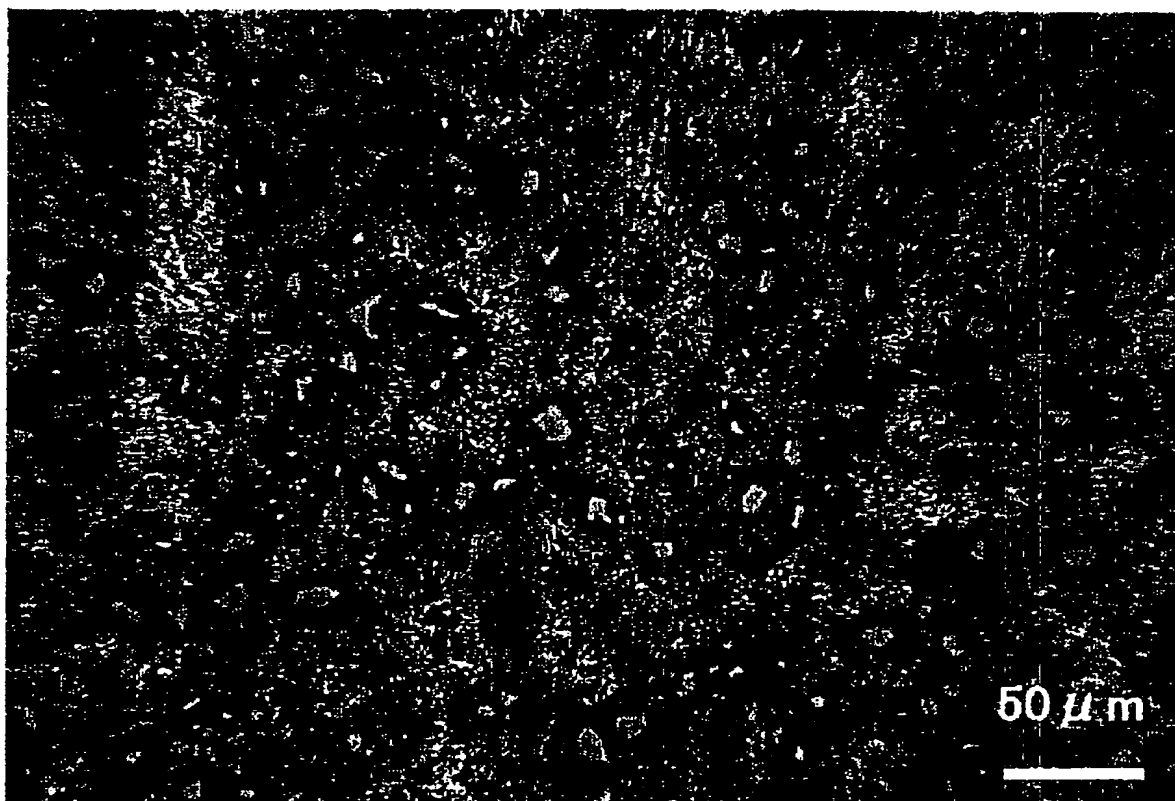


× 50  
200  $\mu$ m

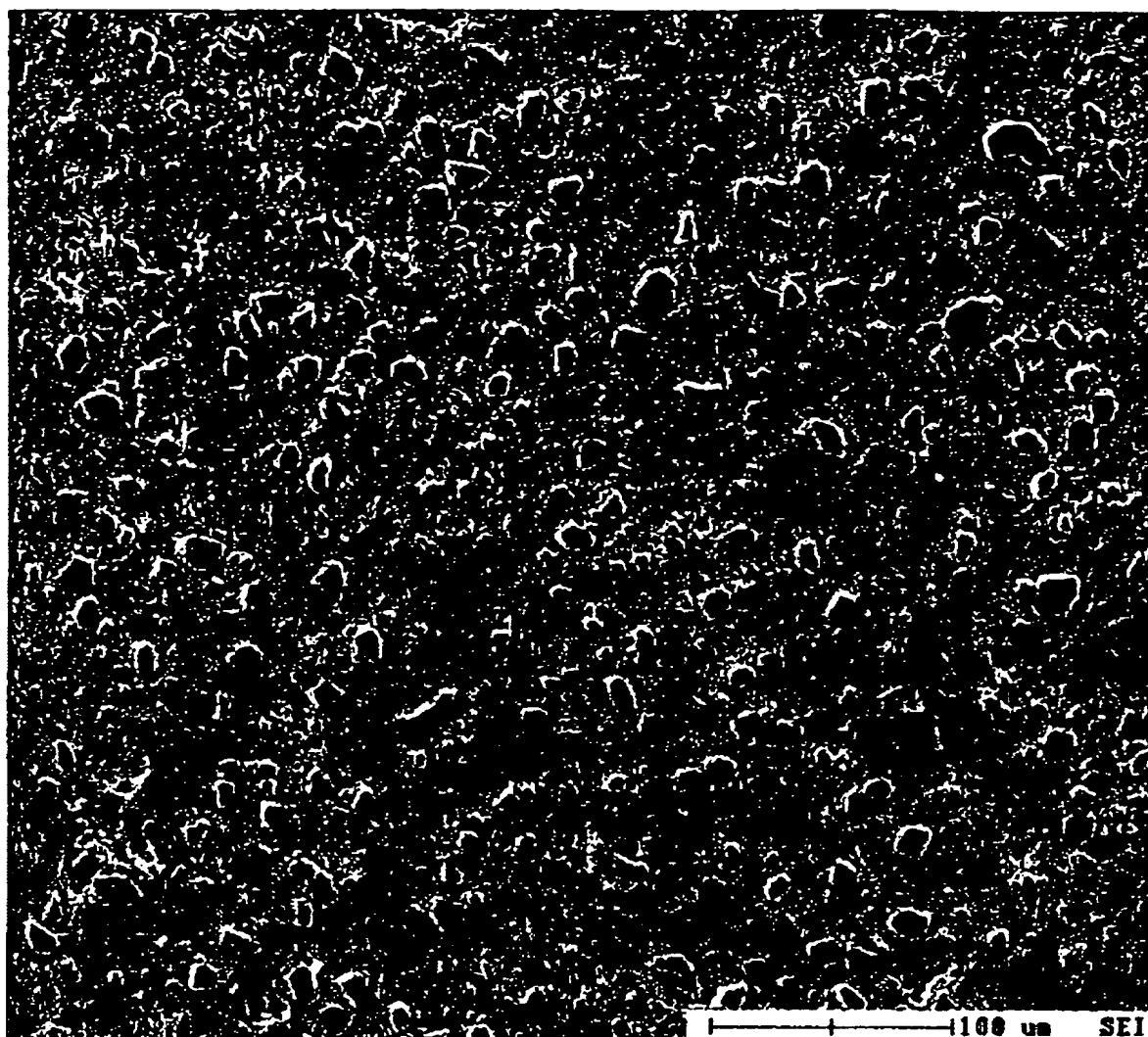
[図7]



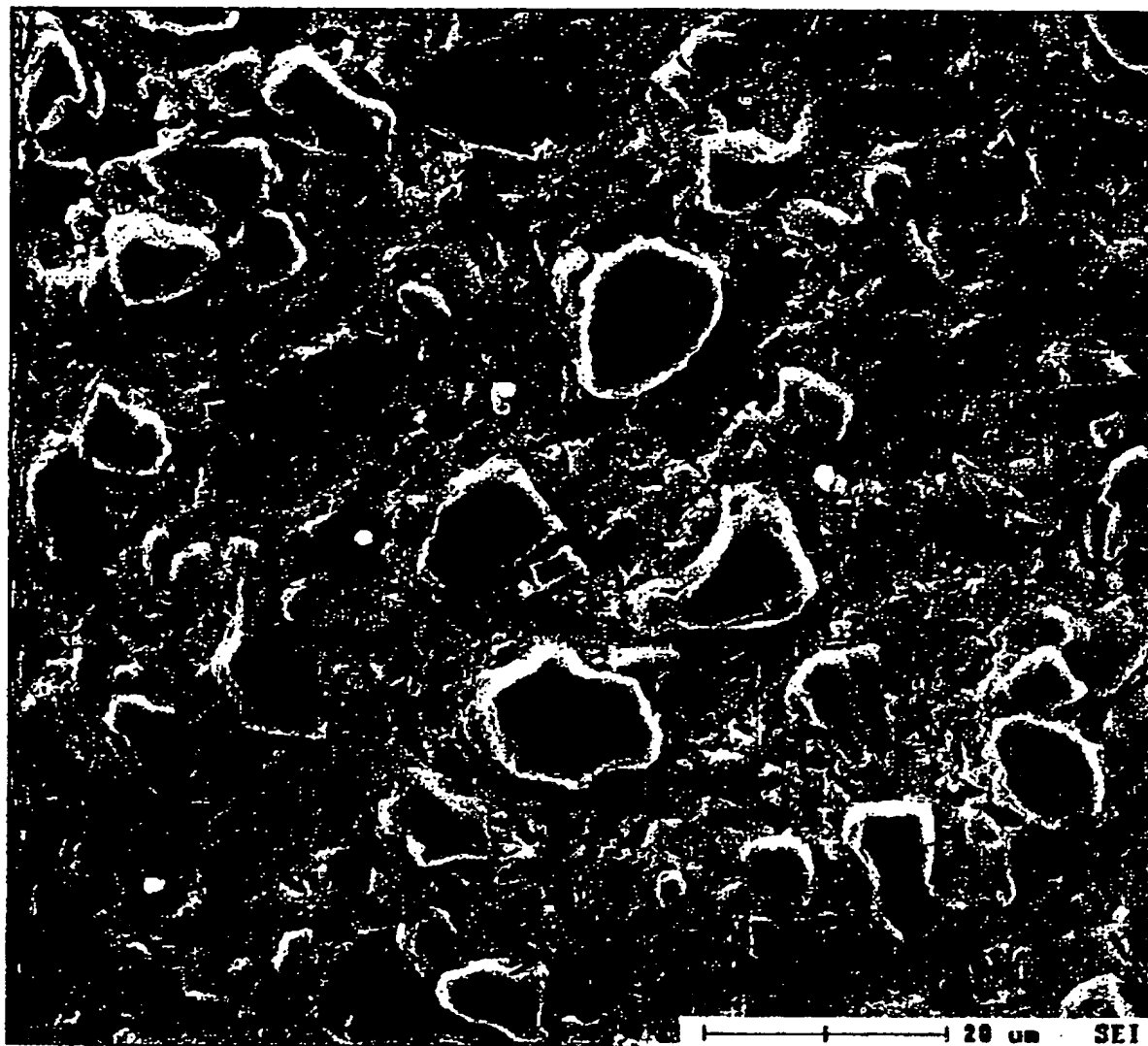
[図8]



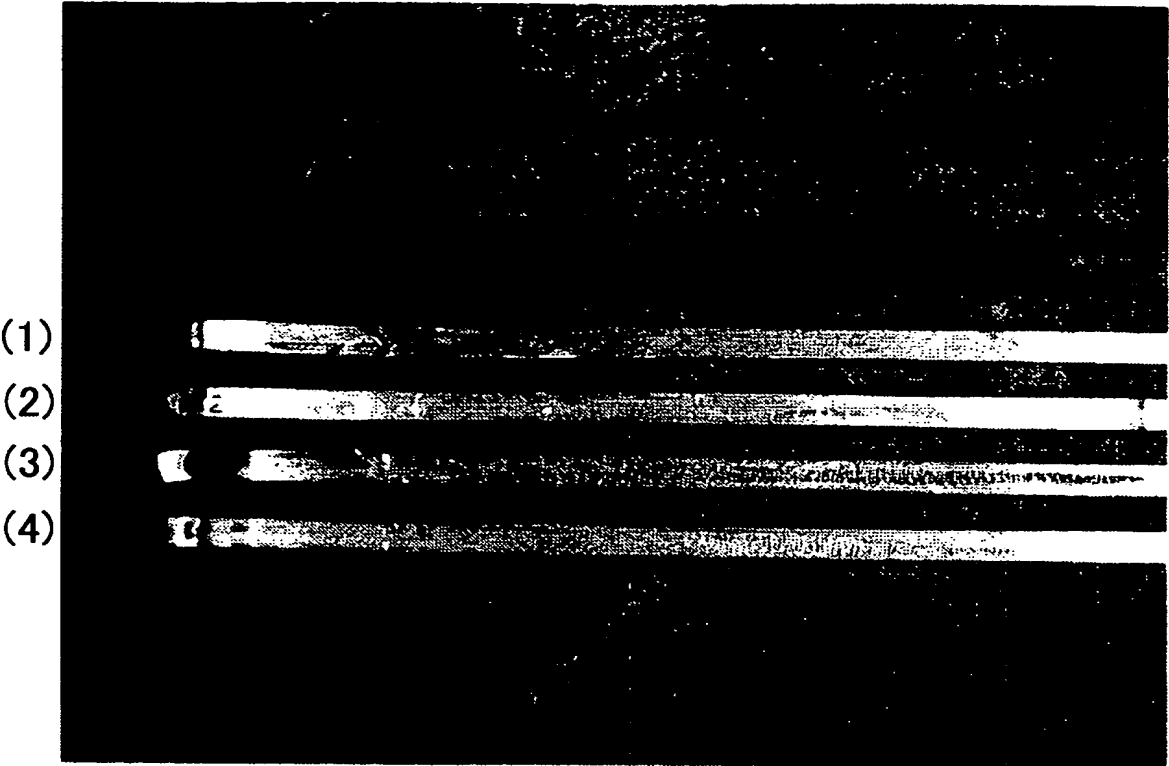
[9]



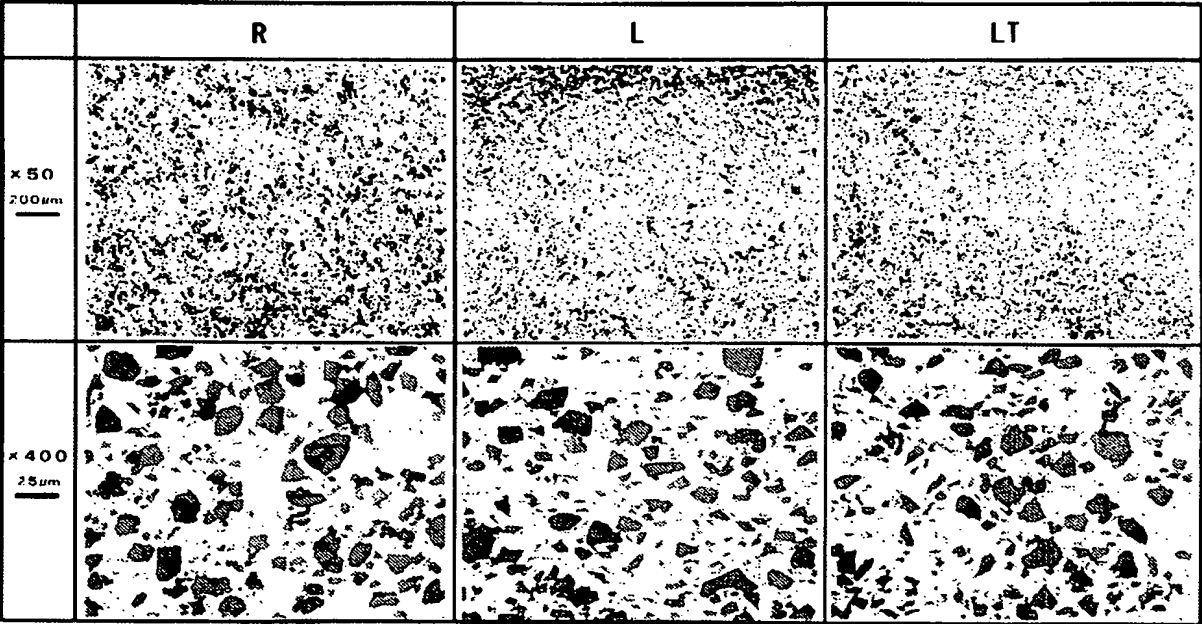
[図10]



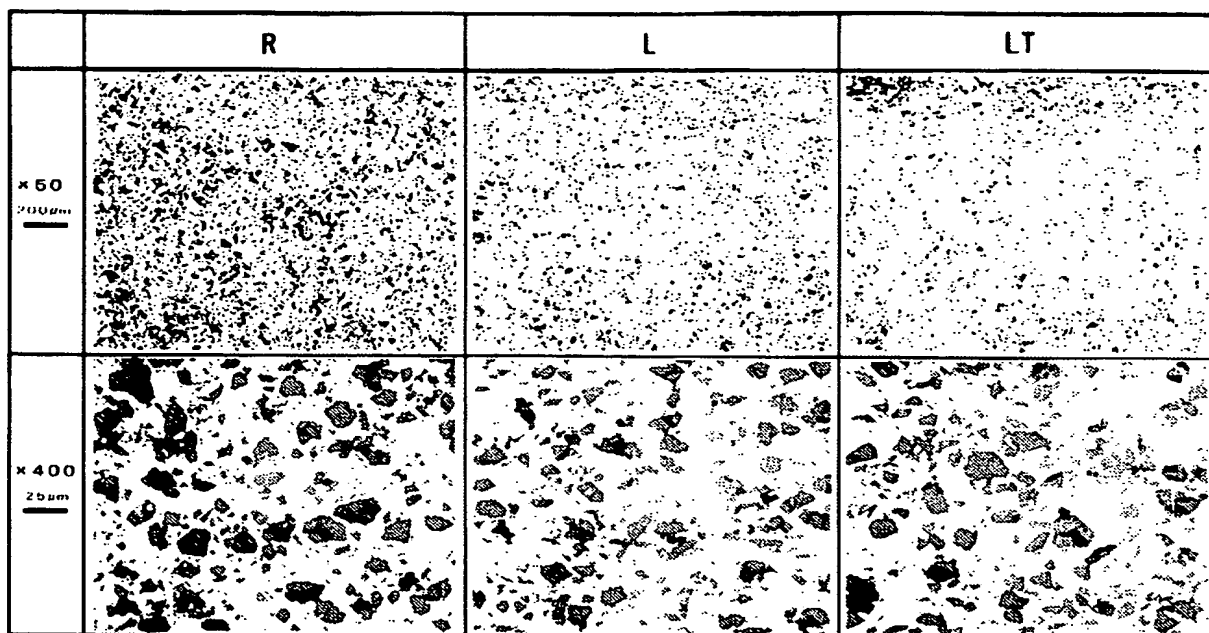
[図11]



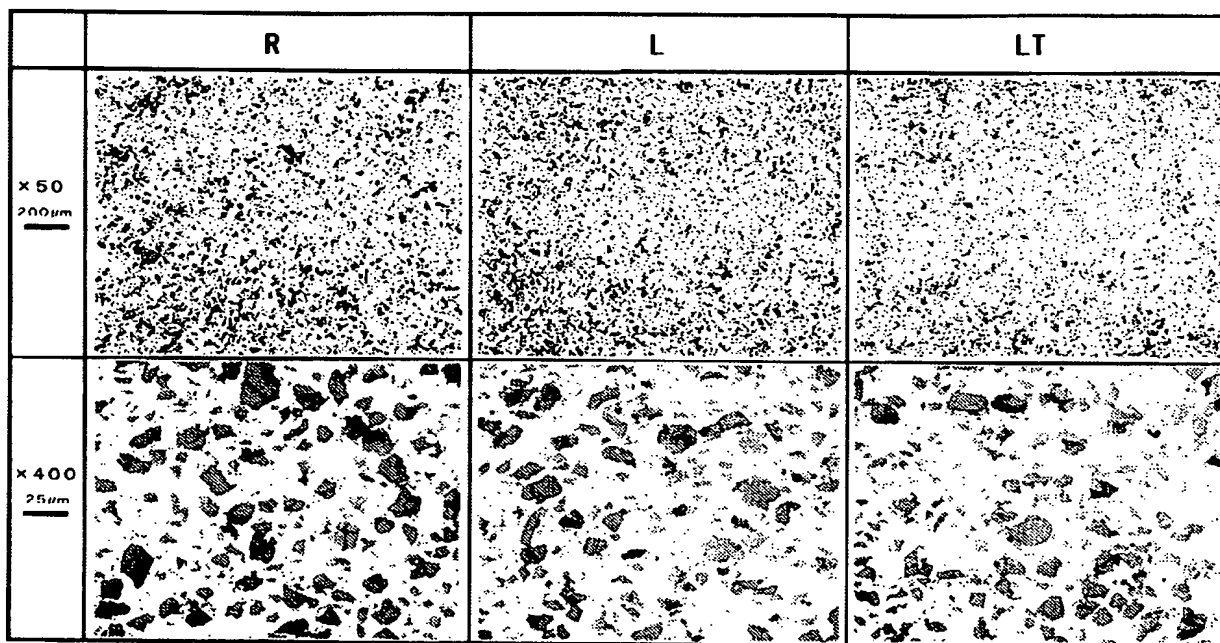
[図12]



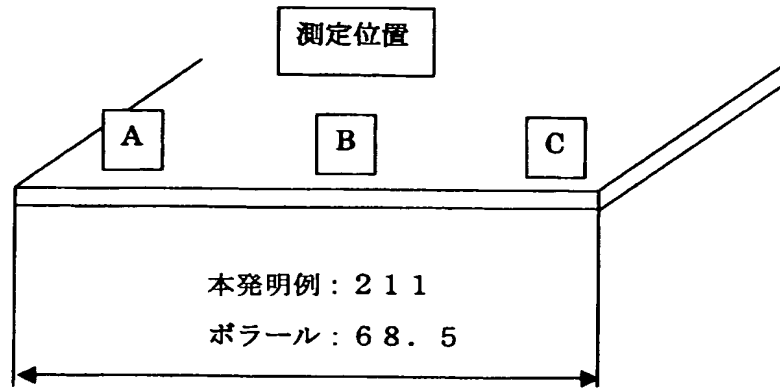
[図13]



[図14]



[図15]



[図16]

中性子ラジオグラフィー試験撮影フィルム

ボラール

AL-35%B4C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006438

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G21F1/08, C22C21/00, C22C1/04, B21C23/00, B21C23/01, B21C23/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G21F1/08, C22C21/00, C22C1/04, B21C23/00, B21C23/01, B21C23/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4631236 A (Swiss Aluminium Ltd.), 23 December, 1986 (23.12.86), Column 1, line 55 to column 3, line 17; column 3, line 29 to column 4, line 41; Figs. 1 to 2 & FR 2560078 A & DE 3406560 A	1, 4, 6-8, 10
Y	JP 59-96242 A (Showa Keikinzo Kabushiki Kaisha), 02 June, 1984 (02.06.84), Page 2, upper right column, lines 3 to 9; page 3, upper left column, line 14 to lower left column, line 12; page 4, upper left column, lines 8 to 9; page 5, upper left column, line 5 to lower left column, line 8; Figs. 3, 5 (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 August, 2004 (10.08.04)

Date of mailing of the international search report  
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006438

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-22880 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Par. Nos. [0023] to [0043]; Figs. 2 to 4 & US 2002-21779 A1 & EP 1172449 A1	1-14
A	JP 2000-514552 A (Alyn Corp.), 31 October, 2000 (31.10.00), Full text; all drawings & US 5700962 A & EP 912278 A & WO 98/00258 A1	1-14
A	JP 2001-42090 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2001-42089 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Full text; all drawings & US 6602314 B & EP 1119006 A1 & WO 01/09903 A1	1-14
A	JP 60-96746 A (Mitsui Aluminium Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 May, 1985 (30.05.85), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G21F1/08, C22C21/00, C22C1/04, B21C23/00, B21C23/01, B21C23/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G21F1/08, C22C21/00, C22C1/04, B21C23/00, B21C23/01, B21C23/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4631236 A (Swiss Aluminium Ltd.) 1986.12.23 第1欄第55行-第3欄第17行, 第3欄29行-第4欄第41 行, 図1-2 &FR2560078A &DE3406560A	1, 4, 6- 8, 10
Y	文献2: JP 59-96242 A(昭和軽金属株式会社) 1984.06.02 第2頁 右上欄第3-9行, 第3頁左上欄第14行-同左下欄第12行, 第 4頁左上欄第8-9行, 第5頁左上欄第5行-同左下欄第8行, 第 3, 5図 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 敦司

2M

9216

電話番号 03-3581-1101 内線 6989

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-22880 A (三菱重工業株式会社) 2002.01.23 段落 0023 - 0043, 図 2-4 &US 2002-21779 A1 &EP 1172449 A1	1-14
A	JP 2000-514552 A (アリン・コーポレーション) 2000.10.31 全文, 全図 &US 5700962 A &EP 912278 A &WO 98/00258 A1	1-14
A	JP 2001-42090 A (三菱重工業株式会社) 2001.02.16 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-42089 A (三菱重工業株式会社) 2001.02.16 全文, 全図 &US 6602314 B &EP 1119006 A1 &WO 01/09903 A1	1-14
A	JP 60-96746 A (三井アルミニウム工業株式会社) 1985.05.30 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14